文章编号:1007 - 4252(2022)03 - 0003 - 232 DOI:10.20027/j.gncq.2022.0031

多元微合金化对铬锆铜性能影响的研究进展

梁相博*,高 斌,孙君鹏,张青队
(陕西斯瑞新材料股份有限公司,西安 710077)

摘要: 铬锆铜合金材料的工艺研究和机理研究均有许多报道,如何突破材料现有的综合性能极限,使其满足复杂环境下的应用,成为新的难题。在铬锆铜合金体系的优化中,添加合金元素进行微合金化改善是最有效的方法,也是最容易产业化的方向。本文调研了国内外学者关于添加合金元素的最新研究,多数试验并未达到综合性能提升目的,但也取得了一些有益的结论。归纳而言,添加多元合金元素改善合金综合性能的方案比一元或两元效果优良,若匹配以合适的变形加工和热处理工艺,易得到"双 70"(导电率≥70 %IACS 且抗拉强度≥700 MPa)的综合性能。本文综述了添加两元及以上合金元素对铬锆铜合金体系性能的改善研究进展,并提出了当前研究存在的问题,对未来铬锆铜材料的工艺方向及制造新方法进行了展望。

关键词: Cu-Cr-Zr; 合金元素; 综合性能; 高强高导
中图分类号: TU512.1 **文献标志码:** A

Research Progress on the Influence of Microalloying Elements on the Comprehensive Properties of Chromium-zirconium Copper

LIANG Xiang-bo*, GAO Bin, SUN Jun-peng, ZHANG Qing-dui
(Shanxi Sirui Advanced Materials Co., Ltd., Xi'an 710077, China)

Abstract: There are many research reports on the process and mechanism of Cu-Cr-Zr alloy. How to break through the comprehensive performance limit of materials and make them meet the application in complex environment has become a new problem. In the optimization of Cu-Cr-Zr alloy system, adding alloying elements to improve microalloying is the most effective method and the easiest direction of industrialization. After investigating the latest research on adding alloy elements by scholars in China and abroad, most of the tests did not achieve the purpose of improving comprehensive properties, but also made some useful conclusions. To sum up, the scheme of adding multiple alloying elements to comprehensively improve the properties of the alloy is better than that of one or two elements. If appropriate deformation processing and heat treatment processes are matched, the comprehensive properties of "double 70" (conductivity ≥ 70 %IACS and tensile strength ≥ 700 MPa) can be easily obtained. This paper summarizes the research progress of adding two and more elements to improve the properties of Cu-Cr-Zr

收稿日期: 2022-03-03; **修订日期:** 2022-05-12
通信作者: 梁相博(1986-),男,硕士,工程师,主要研究方向为高强高导铜合金产业化新工艺,特殊铜合金铸造方法。(E-mail: liangxiangbo@sirui.net.cn).

alloy，puts forward the problems existing in the current research，and finally prospects the process and new manufacturing methods in the next study.

Key words: Cu-Cr-Zr; Alloying Elements; Comprehensive Properties; High Strength and High Conductivity

0 引言

高强高导铜合金自 20 世纪被开发以来，至今在高速列车、电子封装、航空航天、等离子体部件、内部热核试验反应堆偏滤器(ITER) 、汽车、焊接、5G、微电子等工业领域有着广阔的应用，且其正被不断拓展工业应用领域，日益受到全世界材料界的青睐，引起众多材料工作者对其制备技术、微观组织、热处理制度、强化机理和综合改性开展深入的研究[1-2]。

广义的高强高导铜合金按成分可分为 Cu-Cr-Zr、Cu-Ni-Si、Cu-Fe-P、铍铜等系列，其中 Cu-Cr-Zr 合金具有良好的力学和导电综合性能，目前尚无其他成熟、环保、经济的铜合金与之媲美，而铬锆铜本身的强度、耐磨、耐蚀等性能无法满足越来越复杂的应用场景，因此其综合性能改性研究得到了越来越多的关注[3-4]。

在美国材料实验协会(ASTM) 标准中，以 C18150 为主的铬锆铜系列合金以 Cr、Zr 为主添加元素，并通过成分比例调整和微量合金元素的添加改性，获得了不同性能的合金材料。铬锆铜合金元素一般 Cr 含量范围为 0.25% ~1.5%(wt%) ，Zr 含量为 0.02% ~0.2%(wt%) 。高温时 Cr、Zr 在铜基体中具有一定的极限溶解度(在共晶温度时的溶解度分别为 0.73% 和 0.11%) ，而室温平衡溶解度极低(小于 0.03% 和 0.01%) [5]，因此合金经时效处理后组织中形成弥散分布的析出相，使之具有较明显的析出强化效果; 同时，由于合金析出相稳定性好、尺寸小(析出富 Cr 相尺寸一般为 10 nm 左右或更小) ，时效处理后合金的导电性也显著提高。

在铜合金中，高导电和高强度是一对相互矛盾的特性，为了获得综合性能更佳的铬锆铜合金体系，众多学者的研究集中在微合金化改性和加工工艺优化上，为我们后续的研究工作提供了丰富的数据和实践经验。本文旨在国内外研究的基础上，通过文献资料调研，综述多元合金元素对铬锆铜合金体系综合性能改善的研究成果，为后续试验研究提供帮助。

从合金的改性研究结论来看，不同元素对合金体系的综合性能影响差异较大，一种合金元素对于性能的改善十分有限和单一，无法满足综合性能的提升。至少添加两种合金元素提升体系综合性能的研究成为当前产业化的主要研究方向，且已积累了丰富的经验数据和机理研究成果。但添加多种微量合金元素的体系机理错综复杂、工艺过程控制困难、试验研究方法局限、系统研究工作量很大，若合金元素之间易形成有害化合物或固溶体，则大幅降低材料的导电导热性能，使得目前研究进展缓慢，鲜有成熟的体系化研究。

本文以添加两元以上合金体系研究为重点，按照合金元素在铬锆铜合金体系中的作用，将目前的研究分为形成新强化相和未形成新强化相，进行了铬锆铜合金综合改性研究进展综述。

1 未发现新强化相的合金体系

部分合金元素可以净化合金体系，置换金属氧化物，影响合金体系的晶粒和微观织构，间接影响合金体系的综合性能。

1.1 Mg-Si 强化合金体系

Mg 及 Si 元素作为最常见的双相强化元素，早已被深入地试验探索，微量 Mg 及 Si 可以脱氧除杂，但元素 Si 在铜基体中固溶度大，对材料导电性能的影响更加明显，Si 元素的添加量必须严格控制。侯东健等[6]研究复合微合金化对 Cu-Cr-Zr 合金时效析出行为的影响时，对 Cu-0.7Cr-0.15Zr-0.05Mg-0.02Si 合金机理进行了探索，发现 Mg、Si 复合微合金化改变了 Cu-Cr-Zr 合金 Avrami 相变动力学方程，减缓了时效析出过程，使合金析出相更细小、更均匀，从而提高 Cu-Cr-Zr 合金的抗拉强度与导电率。他们认为析出相为 Cr、Cu_5Zr，且并未发现其他强化相存在，该合金峰值时效强度为 595 MPa、电导率为 80.4 %IACS，相比改性前的性能，分别提高 25 MPa、1.3 %IACS。对于该体系中 Mg 及 Si 的最佳添加量、相对比例是否对合金材料的综合性能有影响规律，以及 Si 和 Mg 的强化机制未做进一步研究，

且该合金体系的抗腐蚀性、耐磨性等研究业界还未见报道。

1.2 稀土元素复合强化体系

在铜合金中添加稀土元素一直是业界的热点和共识，如何发挥我国稀土资源优势，得到综合性能优异的合金成为新的研究课题。众所周知，铜与稀土元素原子半径、电负性相差很大，使得稀土和铜易形成坚硬的金属间化合物，可强化基体，且稀土与氧、氮、硫的亲合力远大于铜，在熔炼过程中极易与之化合，可净化和强化基体，提高导电率。同时，合金熔体在凝固过程中，聚集在固液界面前沿的稀土大大增加成分过冷，生成的二次枝晶进入周围高温熔体时，细颈熔断形成大量的结晶核心，阻碍晶粒的继续长大，细化基体晶粒，提高强度、塑性及高温性能。

对于稀土元素的最佳添加量研究，早在 20 世纪 90 年代，刘技文[7]在研究不同稀土含量和时效工艺对铬锆铜的性能影响时，便认为 Cu-0.3Cr-0.1Zr-(La+Ce) 体系中，当稀土含量小于 0.015% 时，合金的导电率随稀土含量增加而增加，大约增加 2%；当合金中稀土含量大于 0.015% 时，合金的导电率随稀土含量增加而降低，同时发现合金的硬度随稀土含量增加而改善，但改善效果不大。

李伟等[8]对比研究了单一和复合稀土元素的作用差异，以 Cu-0.36Cr-0.04Zr 合金为对象，发现各种稀土元素均对 Cu-Cr-Zr 合金的软化温度有不同程度的提高，以混合稀土(Ce+Y) 对合金抗软化性能的改善最为显著，可将合金的软化温度提高 30 ~ 40 ℃。同时他们提出，稀土元素在铜中的固溶度极低，加入后易与 Pb、Bi 等反应生成高熔点的化合物，在凝固过程中保持固态成为熔渣而被除去，净化铜基体；和铜形成的化合物呈球状分布于晶界，这些化合物对晶界有一定的钉轧作用，稳定强化了晶界，有效阻碍了晶粒的长大，抑制了再结晶过程的进行，从而提高了合金的抗软化性能。

Pan 等[9]对 Cu-0.81Cr-0.12Zr-0.05La-0.05Y 轧制棒材进行了二元稀土复合强化试验，并未发现稀土金属间化合物的存在，峰值时效得到 186 HV 及 81 %IACS 的优良性能，相比改性前硬度提高了 12 HV，电导只提高 1 %IACS。石军等[10]研究导线用高强高导合金 Cu-0.80Cr-0.10Zr-0.06La-0.07Y 时也得到了类似的综合性能，且也未发现新相证据，虽观察到含有 La 与 Y 的 Cu_5Zr 相分布在晶界，高密度位错引起强化，但并非稀土化合物。刘勇等[11]对用于接触线的 Cu-0.34Cr-0.06Zr-0.03Ce-0.03Y 合金性能提升进行了研究，重点对在载流和接触应力作用下的磨损进行了机理研究，为高铁接触线类、模具类产品开发提供了耐磨性研究数据，该合金峰值时效显微硬度和导电率分别高达 163 HV 和 79.78 %IACS，但未给出改性前后的对比数据。

为优化显微硬度和电导率的性能匹配，许彪等[12]另辟蹊径，采用石墨坩埚熔炼渗 C 形成 Cr_3C_2 及微量 ZrC 强化相，并配合加入(La+Ce) 元素后，经过变形及热处理，硬度可达 180 HV，且不影响导电率，但未给出改性前后对比数值，也未阐述起主要强化作用的机制是渗 C 还是复合稀土。另外，实验采用的渗 C 方法太简单，效率很低，最终并未达到改良综合性能的目的。

刘杰等[13]在研究改性 Cu-0.7Cr-0.12Zr-0.1Ag-0.12Nb 材料体系摩擦磨损性能时，制得抗拉强度 650 MPa、电导率 75 %IACS 的合金。进一步添加尺寸为 12 ~ 26 μm 的 SiC 颗粒和尺寸为 5 ~ 12 μm 的石墨颗粒后，制得合金 Cu-0.7Cr-0.12Zr-0.1Ag-0.12Nb-1SiC-0.5Gr 的耐磨性能大幅提高，复合材料较基体材料摩擦系数平均降低了 0.08，但未给出最佳的强度和导电数据，也未阐述元素 Ag 和 Nb 的作用。

2 发现新强化相的合金体系

在形成新强化相的研究中，学者们发现的新强化相以金属间化合物为主，均与 Cr 或 Zr 元素形成了有效反应，使强化相的数量及均匀分布有了质的提升，从改性结果上看也取得了良好效果。

2.1 Mg-RE 强化合金体系

在众多研究中，利用合金元素与 Cr、Zr 元素形成金属间化合物，以及与体系中过量的 Mg 形成强化相以强化基体，充分发挥 RE 的净化机制和晶粒细化作用，得到一种兼具高强与高导的合金体系，得到了大量深入的研究。其中，慕思国[14]在分析轧制态 Cu-0.43Cr-0.17Zr-0.05Mg-0.05RE 合金不同时效条件下析出相及其相互转化规律时，发现铸态铬相主要以 25 ~ 30 nm 左右的六边形为主，此外还

有少量尺寸为 10 nm×20 nm 的棒状结构,并随着时效温度的提高,析出铬相逐步粗化为球状,而且多数尺寸达到 90 ~ 200 nm,锆主要以 60 ~ 120 nm 的富锆相存在,合金抗拉强度最高达 525 MPa 且电导率达到 81 % IACS,作者未给出改性前后的对比数据。关于析出相的物相组成研究,侯彬[15]在研究 Cu-0.4Cr-0.2Zr-0.15Mg-0.02Ce 合金后,发现其析出相主要是 Mg、Cr、Zr、Cu 形成的金属间化合物,因此他认为过量 Mg 元素以 $CrCu_2$(Zr,Mg) 粒子的形式从基体中析出而发挥强化作用。

对于析出相随热处理工艺的变化规律,以及不同稀土及元素组合对合金性能的影响大小,学者们也给出了研究结论。在 Cu-0.4Cr-0.2Zr-0.15Mg-RE 合金体系中,分别加入 La 和 Ce 后,Cr、Mg 析出相在铸态基体中的分布由条状、带状转变为点状、细块状,而稀土元素主要分布在晶界处,可形成富 Ce 的金属间化合物而起到位错强化,可大幅提高合金的抗拉强度。添加 0.1%(wt%) 的 La 或 Ce 后,铸态合金的抗拉强度均达到最高,最大强度 Ce 比 La 高出 9.19 MPa,相比于不含 RE 的铸态强度提升 21.13%,而导电率随着微量稀土含量的增加呈正向关系,比不含稀土元素提高了 21.40%。在此研究中发现 Ce 的综合作用优于 La[16]。在研究 Cu-0.9Cr-0.06Zr-0.06Mg-0.02Ce 合金热处理前后组织性能的变化时,研究者们发现高温过时效后,合金导电率高达 92 % IACS,延伸率达 30%,强度仍有 395 MPa,表现出优异的耐高温性能[17]。陈一胜[18]等对比研究了 Mg、RE 和 B、RE 对合金性能的影响,分别添加 0.1%(wt%) B 或 Mg 及微量元素后,发现添加微量的 Mg、RE 的 Cu-Cr-Zr 合金综合性能优于添加微量的 B、RE 体系,但其试样中夹杂了 S 和 Fe,且未经过冷变形加工,综合性能较低。

2.2　Ni(Co)-Si 和 Fe-P 强化合金体系

鉴于 CuNiSi 和 CuFeP 体系优良的综合性能和系统的研究应用,使其成为高强高导铜合金进化史上的里程碑,许多学者对该元素组合改性研究情有独钟,并移植到了铬锆铜体系中。周清泉等[19]对 Cu-0.6Cr-0.15Zr-2.8Ni-xSi 合金进行了研究,希望在铬锆铜体系中添加不同 Ni/Si 比的合金元素以制备新型高性能点焊电极材料,发现析出相主要有 $CrSi_2$、Ni_2Si、$ZrCrSi_2$,形态为长条形、椭圆形及圆盘状。与铬锆铜性能相比,试验样件硬度由 130 HV 提高至最高 240 HV,强度提高明显,但因其加入 2.5% 的 Ni 元素和 0.56% ~0.9% 的 Si 元素,导电率损失太大,最佳比例下该合金导电率由 85% 降低至 40% 左右,且不同 Ni、Si 元素配比对导电率的峰值影响很小,表现出明显的 CuNiSi 材料综合性能。对于微量 Ni、Si 元素的添加是否能有效改善综合性能,张婉[20]研究 Cu-0.39Cr-0.14Zr-0.12Ni-0.027Si 合金制备引线框架带材时给出了答案,在最佳工艺条件下,带材硬度达到 192 HV,导电率为 75.1 % IACS,综合性能比较理想,但未进行对比组试验。林国标[21]等对 Cu-0.24Cr-0.12Zr-0.10Si-0.41Ni-0.08Mg 合金强化机理和热处理工艺进行了研究,发现该体系中 Si 替代部分 Zr,并没有增加合金强度,反而使得合金导电率显著降低; 若在此合金成分的基础上加入部分 Ni 元素,形成的合金强度有所回升,但导电率会进一步降低。最终,对比未加入 Ni 元素的合金,该合金强度只增加了 13 MPa,但导电率下降了 51.5 % IACS,延伸率也略有下降。

帅歌旺、周清泉等[22-23]对 Co+Si 元素组合进行了探索以改善点焊电极的综合性能,析出强化相主要有 $Co_5Cr_3Si_2$ 相、Co_2Si 相、CoZrCrSi 相。因加入了超过 2% 的 Co 元素和 0.6% 的 Si 元素,合金强度最高可达 220 HV 以上,比添加前整体提高了 34 ~ 78 HV,但导电率最高只有 55 % IACS 左右,整体下降了 35 ~ 40 % IACS。但其软化温度高达 686 ℃,提高了 18 ℃,综合性能优于 Ni-Si 和 Fe-P 强化合金体系,值得学者们继续深入研究。由此可见,在 Cu-Cr-Zr 合金中添加适量的 Ni、Si,也能得到较理想的综合性能,高含量的 Ni、Si 无法满足高导电率的需求。

对于添加 Fe-P 组合体系的研究,周平建等[24]希望找出改善点焊电极的最佳合金化方案,对 Cu-0.6Cr-0.15Zr-0.12Fe-0.06P 和 Cu-0.6Cr-0.15Zr-2.5Fe-0.06P 合金进行了对比研究,发现前者综合性能更优,硬度值可达 154.76 HV,比后者上升了 16 HV,软化温度由 574 ℃ 提高至 603 ℃,而导电率由 90.1 % IACS 降至 76.2 % IACS。周清泉等[25]通过对 Cu-0.6Cr-0.15Zr-0.12Fe-0.06P 体系强化机理的研究,发现强化相是以 Cr 为主的 CrZrFeP 化合物和 CrZrP 化合物,析出相形状主要呈长条状和细小的圆盘状,这与 CuFeP 体系强化机理大相径庭。

在研究了 Fe-P 和 Ni-Si 合金体系优化的基础

上，学者们也对添加三元微合金体系进行了进一步探索。通过对 Cu-0.8Cr-0.15Zr-2.8Co-0.7Si-0.1RE 合金的研究[26]，试图加入新的元素形成新的强化相以改善体系的综合性能，发现时效处理后晶界处析出大量圆形、条状细小的 Co_2Si 及 $Co_5Cr_3Si_2$ 新物相，该合金电导率比未加入新元素时下降了 31.3%，只有 50% 左右，合金强度提高明显，硬度提高了 60% ~90%，达到 218.9 HV，同时软化温度提升了约 36 ℃，达到 586 ℃。在 Cu-0.6Cr-0.15Zr-2.8Ni-0.7Si-0.06B 点焊电极合金性能改善研究中，析出颗粒出现 Cr_3B_4 新物相，硬度达到 256.32 HV，导电率只有 39.7 %IACS，软化温度为 575 ℃，未做对比组试验[27]。从以上结果来看，三元微合金化性能与二元结果相近，并未呈现出多元合金化的优势，但对 Cu-Fe-P 和 Cu-Ni-Si 体系而言是一次良好的改进探索，至于该材料体系的其他物理性能是否有改善，研究者们尚未给出研究数据。

此外，冯培[28]采用真空电弧熔炼方法制样，研究了添加合金元素和小能多冲的协同作用对铬锆铜合金性能的影响，向铬锆铜合金中加入 2% Ni + 0.3% La 元素，发现存在以 Cu、Cr、Ni 元素为主的黑色球状颗粒和以 Cu、Ni 元素为主的白色颗粒析出相，稀土主要存在于晶界 Cr 相周围，三种元素经过峰值时效后，强度由 110 HV 提高至 186 HV，导电率由 80 %IACS 降低至 57 %IACS。

以上研究更多关注了材料的强度和导电率，一些元素组合得到的合金综合性能十分优良，且该体系可以显著提高铬锆铜材料的高温性能，但该体系的耐磨耐蚀性能尚未见报道，需要学者们继续研究。

2.3 Fe-Ti 及其他强化合金体系

对于其他可能的二元合金元素组合也有许多试验探索，但整体研究比较分散，不成体系，主要物相结论不全，其中性能比较优异的当属添加 Fe-Ti 微合金元素。

Li 等[29]采用真空熔炼方法制备了 Cu-0.52Cr-0.05Zr-0.26Fe-0.1Ti-0.06Y 合金并研究析出相尺寸对其性能的影响，经过轧制变形和热处理后达到强度 541 MPa 和导电 82 %IACS 的综合性能。影响性能的主要物相为平均尺寸 16.4 nm 的 $Cr_{1.4}Fe$ 和平均尺寸 3.0 nm 的 Cr，虽然强度优势并不突出，但该合金即使在 500 ℃下退火 72 h 也能保持较高的抗拉强度，是一种良好的高热稳定性的铜合金，该研究也未进行对比组试验。

黄福祥等[30]研究了在 Cu-0.3Cr-0.2Zr-0.2Zn 合金体系中引入微量稀土及 Fe(Co)/Ti 元素。添加 0.4Fe-0.3Ti-0.05La 及 0.45Co-0.25Ti-0.05La 的改性合金强度由 500 MPa 左右分别提升至 683 MPa 及 651 MPa，电导率由 82 %IACS 分别降低为 65 %IACS 和 70 %IACS，综合性能接近双“70”(导电率≥70 %IACS 且强度≥700 MPa) 的性能标准。他们认为除 Cr 粒子和富 CuZr 相外，还有富 CoTi(Cr,Zr) 相。合金元素 Fe(Co)/Ti 的加入使得该体系中的析出物更加细小致密，同时他们还发现合金元素除了大幅提高强度和硬度，还会使其时效的强度及硬度峰值延后。该合金共添加了 4 种强化元素，向多元复杂体系研究迈出了勇敢的探索步伐，若制备工艺能够可行、稳定，亦值得进一步产业化研究。

在其他微合金体系研究中，Wu 等[31]另辟蹊径，利用快速冷却新技术和粉末冶金方法制得 Cu-3Ag-0.5Zr-0.4Cr-0.35Nb 合金，其强化相为纳米 Cr_2Nb 和 Cu_4AgZr，强度可达 665 MPa，同时有 10% 的延伸率，但并未研究该合金的导电性能，其最佳成分比例也未做进一步探索。

3 其他待研究的合金体系

除以上元素组合研究外，一些学者对特殊的合金体系也进行了研究，得到的性能数据也具有参考价值，但未深入阐述其合金添加目的和性能优势，无法明确判断其强化机理，还需要进一步深入研究。

Li[32]用 Cu-0.67Cr-0.27r-0.12Ni-0.03Si-0.04Ti 合金探索不同冷轧和热处理工艺，冷轧 80% 及二次热处理后强度性能为 585.5 MPa，电导率达到 67.4 %IACS，未进行对比组试验。进一步研究发现该体系的热处理特殊现象：峰值时效电导率下降与合金再溶解和部分共格析出相的细化相关。他们认为对强度的贡献主要是形成了细晶和位错织构，并未提及微合金元素带来的特殊作用，也未研究是否形成了特殊强化相。

沈阳有色金属研究院[33]发明了一种 Cu-Ti-Cr-Zr-V 高性能铜基弹性合金，在 Cu-Cr-Zr 合金中加入了 V、Ce 和 Ti，产品的抗拉强度高达 1 100 ~ 1 300 MPa，伸长率为 8% ~10%，屈服强度为 950 ~ 1 000

MPa,用于替代铍青铜,该资料并未提及合金的导电性能指标和强化原理,也未见其他学者的研究佐证。

李爱娜等[34]对 P+Ag 元素组合对合金的热加工性能进行了研究,主要分析了该体系热加工过程的组织演变,并未研究该材料体系的导电和强度数据,也未阐述添加该合金元素组合的作用和强化机理。

4　存在的问题与展望

目前学者们对铬锆铜合金体系的研究越来越深入,且随着众多高新产业化应用的延伸,对 Cu-Cr-Zr 合金体系使用场景要求更加复杂、苛刻,改性迫在眉睫,但关于其基础工艺和机理研究仍然存在很多值得深入的地方,如:(1) 关于最佳合金成分及其作用机理结论不清,导致合金体系设计缺乏依据;(2) 关于最佳热处理工艺+变形工艺对应性能的量化匹配规律不清,导致材料性能评价缺乏依据;(3) 关于不同合金元素作用及大小评价依据不清,导致合金强化元素的选择缺乏依据;(4) 高性能铬锆铜合金材料的制备工艺方法突破研究较少,导致理论研究和产业化缺乏依据;(5) 各合金体系高温性能、耐磨耐蚀、焊接性能等基础研究还很少,导致合金材料推广应用缺乏依据。

铬锆铜最突出的优势是同时具备较高的强度和较高的导电导热性能,单独提升二者之一而引起另一特性的大幅下降并不是我们改性的目的,其改性后的优势也并不比其他合金体系优良。从以上文献资料调研结果可以看出,含有微量 Fe、Ti、Co 等元素的体系能达到较均衡的“双 70”(导电 70 % IACS 以上,强度 700 MPa 以上) 性能,添加微量 Fe、Ni、Si、Co 等金属元素可以提高材料的软化温度,而添加微量稀土元素可以净化和强化基体,综合而言,除 Cr、Zr 元素以外,添加的微合金总量不超过 0.8%,电导可保持 70 % IACS 左右,但若合金元素含量太低,则起不到明显的强化作用。

对于特殊使用情景下的铬锆铜合金体系,单纯依靠常规工艺控制,已无法取得突破性进展,如何经济稳定地制备出“双 70”合金,甚至“双 80”合金(导电 80 % IACS 以上,强度 800 MPa 以上),是当前研究的前沿。为了达到此目标,必须打破常规,采用新的思路和工艺,因材定法,才能实现对当前铬锆铜合金性能天花板的突破。

(1) 快速凝固技术

通过极大的冷却速度,形成具有一定宽度和厚度的带材,再对带材进行热处理,使过量固溶原子析出,形成弥散分布的析出相,使基体得到强化。如旋铸法、超声气体雾化法、喷射沉积、3D 打印等快速凝固可以显著提高 Cr 和 Zr 等在铜中的固溶度,得到晶粒更小、偏析更小、晶粒缺陷密集的铜基体。Batawi[35]等人用喷射沉积结合形变热处理制备了强度高达 800 MPa、电导率大于 75 % IACS 的 Cu-Cr-Zr 合金。吕国梁等[36]制备了 Cu-5Ag-0.5Zr-0.4Cr-0.35Nb 合金粉末,采用粉末冶金法制备的合金最终强度可达 799.1 Mpa,但未报道导电性能。总之,快速凝固及其改进工艺是未来值得开发的生产超高强度、高导电性的热点。

(2) 复合材料法

复合材料法也是提升综合性能的有效方法之一,其可为两类: 粒子增强型和纤维增强型。目前应用到高强高导铜合金的研制中的主要制备工艺包括粉末冶金法、铸造法、机械合金化法、内氧化法、原位合成法、熔体浸渗法和搅拌摩擦法等,近几年均得到了很好的研究和发展[37]。对于铜基复合材料因具有较高的强度和良好的导电导热性、耐磨耐腐蚀性、高温稳定性等,目前试样强度可达 1 000 MPa。Zhang,Siruo 等[38]制备了 Cu-1Cr-0.3Zr-lZrB2 复合材料,其极限抗拉强度、导电率和软化温度分别为 592 MPa、79.0 % IACS 和 923 K,且耐磨性显著提高。

(3) 施加特殊组分

近年来添加弥散分布的特殊性能化合物也成为新型铜合金研究的热点,如添加具有超高韧性和导电性能的石墨烯[39],添加或原位生成超硬纳米颗粒相碳化物或氧化物等特殊组分[40-41],虽尚未见到相关铬锆铜合金方面的研究报道,但不可否认该方法在制备特殊性能合金上的独特优势。

随着制造技术的进步,铬锆铜合金制备工艺手段也跟着多元化、特殊化。传统工艺方法虽有普适性,可制备大规格、大规模、低成本的产业化产品,对特殊产品而言,新的工艺方法效率更高、性能更好、成本更低。越来越多的生产制造方法已突破传统熔铸短板,结合微合金化的成果,发挥出铬锆铜合金的更多性能优势。

参考文献:

[1] 冯 培，陈文革，闫芳龙，等. 高强高导 Cu-Cr-Zr 系合金的研究进展 [J]. 电工材料，2019，161(02)：11-17.

[2] 钟海燕，袁孚胜. 高强高导铜铬锆合金的市场现状分析 [J]. 有色冶金设计与研究，2019，40(01)：28-30.

[3] 胡号旗，许 赪，杨丽景，等. 高强高导铜铬锆合金的最新研究进展简 [J]. 材料导报，2018，32(03)：453-460.

[4] 李 周，肖 柱，姜雁斌，等. 高强导电铜合金的成分设计、相变与制备 [J]. 2019，29(09)：2009-2049.

[5] 郭青蔚，王桂生，郭庚辰. 常用有色金属二元合金相图集 [M]. 北京：化学工业出版社，2010.

[6] 侯东健，武 磊，高大伟，等. 镁硅复合微合金化对高强高导铜铬锆合金时效过程的影响 [J]. 金属热处理，2016，41(10)：102-107.

[7] 刘技文. 稀土铜铬锆合金性能的研究 [J]. 上海金属：有色分册，1993，14(05)：10-13.

[8] 李 伟，刘 平，刘 勇，等. 微量稀土元素对 Cu-Cr-Zr 合金接触线抗软化性能的影响 [J]. 金属热处理，2005，30(02)：38-40.

[9] Pan Z Y，Chen J B，Li J F. Microstructure and properties of rare earth-containing Cu-Cr-Zr alloy [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China，2015，25(04)：1206-1214.

[10] 石 军，刘 伟，吴建辉. 导线用高强度高导电性铜-铬合金的热处理和性能研究 [J]. 上海金属，2020，42(03)：32-38.

[11] 刘 勇，刘 平，董企铭，等. Cu-Cr-Zr-Ce-Y 合金时效析出特性和受电磨损行为研究 [J]. 材料热处理学报，2005，26(05)：92-96+5-6.

[12] 许 彪，肖文福，廖建波. 时效对 Cu-Cr-Zr-C-RE 合金显微硬度及导电率的影响 [J]. 萍乡高等专科学校学报，2010，27(03)：72-73+77.

[13] 刘 杰，范新会，王 鑫，等. 添加微量 SiC 和石墨对 Cu-Cr-Zr-Ag-Nb 合金耐磨性的影响 [J]. 铸造，2021，70(03)：340-345.

[14] 慕思国，曹兴民，汤玉琼，等. 时效态 Cu-Cr-Zr-Mg-RE 合金的组织与性能 [J]. 中国有色金属学报，2007，17(07)：1112-1118.

[15] 侯 彬，陆亮亮，刘 松，等. Cu-Cr-Zr-Mg-Ce 合金微观组织及时效工艺 [J]. 特种铸造及有色合金，2014. 34(01)：16-19.

[16] 钟江伟，张 鸿，陈彦旭. 稀土元素 La、Ce 含量对 Cu-0.4Cr-0.2Zr-0.15Mg 合金组织和性能的影响 [J]. 中国有色金属学报，2016，26(05)：1092-1099.

[17] 陆冠华，甘春雷，刘 辉，等. 高强高导 Cu-Cr-Zr-Mg-Ce 合金热处理前后组织性能变化 [J]. 材料研究与应用，2017，11(02)：62-66.

[18] 陈一胜，魏梅红，段鹏征，等. 不同微合金元素对 Cu-Cr-Zr 组织与性能的影响 [J]. 特种铸造及有色合金，2007，27(05)：404-407+328.

[19] 周清泉，帅歌旺，刘建彬. Ni，Si 元素配比对 Cu-Cr-Zr 合金组织与性能的影响 [J]. 材料导报，2017，31(06)：76-80+92.

[20] 张 婉. 形变热处理对 Cu-Cr-Zr-Ni-Si 合金组织与性能的影响 [D]. 长沙：中南大学，2012.

[21] 林国标，张茂奎，张 鸿. Ni，Si 对 Cu-Cr-Zr-Mg 合金析出相及性能的影响 [J]. 稀有金属，2018，42(06)：567-572.

[22] 帅歌旺，刘金辉，周清泉，等. 分级时效对新型 Cu-Cr-Zr-Co-Si 合金组织与性能的影响 [J]. 特种铸造及有色合金，2021，46(03)：86-89.

[23] 周清泉. 新型 Cu-Cr-Zr-Co-Si 电阻焊电极合金组织与性能研究 [D]. 南昌：南昌航空大学，2017.

[24] 周平建. Cu-Cr-Zr-Fe-P 合金组织与性能的研究 [D]. 南昌：南昌航空大学，2015.

[25] 周清泉，帅歌旺，周平建. 热处理对 Cu-0.6Cr-0.15Zr-0.12Fe-0.06P 合金组织和性能的影响 [J]. 金属热处理，2017，42(11)：127-132.

[26] 周清泉，帅歌旺，刘金辉. 热处理对 Cu-0.8Cr-0.15Zr-2.8Co-0.7Si-0.1RE 合金组织与性能的影响 [J]. 特种铸造及有色合金，2017，37(04)：461-464.

[27] 周清泉，帅歌旺，刘建彬. 热处理对 Cu-Cr-Zr-Ni-Si-B 合金组织与性能的影响 [J]. 金属热处理，2016，41(09)：111-114.

[28] 冯 培. 微合金化和小能多冲协同作用下铜铬锆合金组织与性能的研究 [D]. 西安：西安理工大学，2019.

[29] Li M，Wang H，Yuan H G，et al. Microstructures and mechanical properties of the novel CuCrZrFeTiY alloy for fusion reactor [J]. Journal of Nuclear Materials，2020，532：152063.

[30] 黄福祥，马莒生，耿志挺，等. La，Fe(或 Co)/Ti 对 Cu-Cr-Zr 合金时效特性的影响 [J]. 稀有金属材料与工程，2004，03：267-270.

[31] Wu X，Wang R，Peng C，et al. Low-temperature annealing behavior and tensile properties of the rapidly solidified Cu3Ag0.5Zr0.4Cr0.35Nb alloy reinforced by cold rolling [J]. Journal of Alloys and Compounds，2020，828：154371.

[32] Li J Z，Ding H，Li B M，et al. Study on the variation of properties of Cu-Cr-Zr alloy by different rolling and aging sequence [J]. Materials Science and Engineering：A，

2021, 802: 140413.

[33] 陈伟文. Cu-Ti-Cr-Zr 高性能铜基弹性合金及其制造方法: CN,106319280A [P]. 2017.01.11.

[34] 李爱娜, 骆仕斌. Cu-Cr-Zr-Ag-P 合金的热加工性能 [J]. 金属热处理, 2018, 43(06): 222-226.

[35] Batawi E, Biselli C, Gunther S, et al. Thermomechanical processing of spray-formed Cu-Cr-Zr alloy [J]. Scripta Metallurgica Et Materialia, 1993, 29(06): 765-769.

[36] 吕国梁, 冯　艳, 王日初, 等. 快速凝固 Cu-5Ag-0.5Zr-0.4Cr-0.35Nb 合金的组织与力学性能 [J]. 金属热处理, 2020, 45(07): 111-118.

[37] 雷沙沙, 刘洪军. 铜基复合材料制备工艺的研究进展 [J]. 机械工程材料, 2021, 45(10): 13-21.

[38] Zhang S, Kang H, Wang Z, et al. Microstructure and properties of dual-scale particulate reinforced copper matrix composites with superior comprehensive properties [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 860: 157888.

[39] 王亚革, 于镇洋. 原位合成铜@石墨烯复合材料的研究进展 [J]. 世界有色金属, 2018, 20: 184-187.

[40] 梁　燕, 王献辉, 李航宇, 等. 石墨烯增强铜基复合材料的制备及研究现状 [J]. 稀有金属材料与工程, 2021, 50(07): 2607-2619.

[41] 李杨绪. 纳米颗粒增强石墨-铜复合材料的制备及性能研究 [D] 西安: 西安交通大学, 2016.